

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **10149824 A**

(43) Date of publication of application: **02.06.98**

(51) Int. Cl

H01M 4/38

H01M 4/26

H01M 10/24

(21) Application number: **08308938**

(22) Date of filing: **20.11.96**

(71) Applicant: **MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD**

(72) Inventor: **KOMORI KATSUNORI
MATSUDA HIROMU
TOYOGUCHI YOSHINORI
YUASA SHINICHI
IKOMA MUNEHISA**

**(54) MANUFACTURE OF HYDROGEN STORAGE
ALLOY ELECTRODE**

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To lengthen life and enhance discharge characteristics by immersing hydrogen storage alloy powder in an acidic solution containing an ion of metal constituting the alloy for treatment, then forming an electrode with the treated alloy powder.

SOLUTION: When hydrogen storage alloy powder is treated with an acidic solution, constituting metals are dissolved, and the surface of the alloy powder is etched. When the alloy treated with only an acidic aqueous solution comes in contact with an alkaline electrolyte after assembled in a battery, the surface of the alloy is soon corroded, aluminum, manganese and others are dissolved, and the alloy is covered with an oxide or a hydroxide of an element of the alloy component such as a rare earth element. When an acidic aqueous solution containing Ni^{2+} ions of 20% or more of saturated concentration in an acidic aqueous solution with pH 4 or less is used, nickel is not dissolved anymore, and the hydrogen storage alloy powder is etched in the state that a

nickel rich layer exists on the surface of the alloy. Since nickel is stable in the alkaline electrolyte, the hydrogen storage alloy is protected from corrosion by the nickel-rich layer, cycle life is lengthened, and since nickel having high conductivity exists on the surface, electrode reaction smoothly proceeds, and charge/discharge characteristics are enhanced.

COPYRIGHT: (C)1998,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-149824

(43) 公開日 平成10年(1998) 6 月 2 日

(51) Int.Cl.⁶

識別記号

F I

H 0 1 M 4/38

H 0 1 M 4/38

A

4/26

4/26

J

10/24

10/24

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願平8-308938

(22) 出願日 平成 8 年 (1996) 11 月 20 日

(71) 出願人 000005821

松下電器産業株式会社

大阪府門真市大字門真1006番地

(72) 発明者 児守 克典

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内

(72) 発明者 松田 宏夢

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内

(72) 発明者 豊口 ▲吉▼徳

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内

(74) 代理人 弁理士 東島 隆治 (外 1 名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 水素吸蔵合金電極の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 N i 等の特定の金属リッチな表面を有する水素吸蔵合金粉末を作製することにより長寿命で高率放電特性に優れるニッケル・水素蓄電池を与える水素吸蔵合金電極を提供することを目的とする。

【解決手段】 水素吸蔵合金を構成する少なくとも 1 種の金属のイオンを含有している酸性水溶液中で、水素吸蔵合金の粉末を浸漬処理する工程を経た水素吸蔵合金粉末を用いて電極を作成する。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 水素吸蔵合金の粉末を、その水素吸蔵合金を構成する少なくとも 1 種の金属のイオンを含有している酸性水溶液中に浸漬処理する工程、および前記処理を経た水素吸蔵合金粉末を用いて電極を作成する工程を有することを特徴とする水素吸蔵合金電極の製造方法。

【請求項 2】 前記金属イオンが Ni^{2+} イオンである請求項 1 記載の水素吸蔵合金電極の製造方法。

【請求項 3】 ニッケルを 1 成分とする水素吸蔵合金の粉末からなる電極を、 Ni^{2+} イオンを含有している酸性水溶液中に浸漬処理する工程を有することを特徴とする水素吸蔵合金電極の製造方法。

【請求項 4】 酸性水溶液の Ni^{2+} イオン濃度が飽和濃度の 20% 以上の濃度である請求項 2 または 3 記載の水素吸蔵合金電極の製造方法。

【請求項 5】 酸性水溶液の pH が 4 以下である請求項 2 または 3 記載の水素吸蔵合金電極の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、水素を可逆的に吸蔵・放出する水素吸蔵合金を用いた水素吸蔵合金電極の製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 近年、可逆的に水素を吸蔵・放出する水素吸蔵合金粉末を負極に用いたニッケル・水素蓄電池がエネルギー密度が高く、サイクル寿命も長い二次電池として注目されている。近年の二次電池を使用するポータブル機器は、高性能化および多様化が進んでおり、従来から使用されているニッケル・カドミウム蓄電池などの二次電池に比べてエネルギー密度やサイクル寿命が優れるニッケル・水素蓄電池の生産量はさらに増大すると予想されている。ニッケル・水素蓄電池の負極には通常、水素吸蔵合金の粉末を用いて電極を構成したものが使われるので、水素吸蔵合金粉末の特性および電極の構成技術はニッケル・水素蓄電池の性能に大きな影響を与える。

【0003】 水素吸蔵合金粉末の表面処理方法として、アルカリ水溶液で合金粉末を洗浄処理することにより、金属の溶解成分を前もって溶解除去したり、耐食性を向上させたりする電池の長寿命化技術が使われている（特公平 4-79474 号公報、特開昭 61-233966 号公報）。一方、合金粉末を酸性水溶液に浸漬処理して水素吸蔵合金粉末表面の酸化層または水酸化物層の量を調整することにより、長寿命化を図る技術も提案されている（特開平 4-179055 号公報）。また、粉碎された水素吸蔵合金を酸性水溶液で処理した後、アルカリ水溶液で処理して合金の初期の活性を向上させる方法が提案されている（特開平 3-152868）。

【0004】 上記の技術は、水溶液の pH をアルカリ性または酸性にすることにより、合金の構成金属が溶解し

たり、合金構成金属が水酸化物または酸化物を生成する性質を利用して合金粉末の表面をエッチング処理するのである。合金中の構成金属元素の種類により、酸性またはアルカリ性で溶解しやすい元素と安定な元素がある。一般的に Ni は、電極反応を円滑に進め、電極の高率放電特性に有効であるため、合金粉末表面に多い方が好ましい。 Ni は、非常に pH が高い場合を除いてアルカリに溶解しにくい、酸性水溶液中では溶解しやすいので、アルカリ処理では Ni を表面付近に残すことができるが、酸処理すると溶出してしまう。そのため単に酸性溶液で処理した合金は、高率放電特性がアルカリ処理した合金に比べて劣る傾向がある。

【0005】 一方、アルカリ中で比較的溶解しにくく、酸性溶液中でしか溶解しない金属を水素吸蔵合金粉末から溶解させたい場合には、酸処理は有効である。例えば、微粉化抑制に効果がある Fe を含有した水素吸蔵合金は、電池の長寿命化に有効であるが、 Fe は水素吸蔵合金粉末の表面にあると高温での腐食劣化反応を加速させる。そこで、酸処理を行うと水素吸蔵合金粉末表面の Fe 濃度を減少させることができ、結果として長寿命の電極を作製することができる。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、従来の酸処理技術では、上記のような酸処理のメリットを保ったまま合金粉末表面に Ni を残して良好な高率放電特性を有するなどの、2 つ以上の特性を同時に満足させることが困難であった。本発明は、上記に鑑み、長寿命で高率放電特性に優れるなどの長所を有するニッケル・水素蓄電池を与える水素吸蔵合金電極の製造方法、特に水素吸蔵合金の表面処理方法を提供することを目的とする。

【0007】

【課題を解決するための手段】 この課題を解決するため、本発明の水素吸蔵合金電極の製造方法は、水素吸蔵合金の粉末を、その水素吸蔵合金を構成する少なくとも 1 種の金属のイオンを含有している酸性水溶液中に浸漬処理する工程、および前記処理を経た水素吸蔵合金粉末を用いて電極を作成する工程を有する。ここにおいて、前記金属イオンは、 Ni^{2+} イオンであることが好ましい。また、本発明は、ニッケルを 1 成分とする水素吸蔵合金の粉末からなる電極を、 Ni^{2+} イオンを含有している酸性水溶液中に浸漬処理する工程を有する水素吸蔵合金電極の製造方法を提供する。

【0008】

【発明の実施の形態】 水素吸蔵合金粉末を酸処理すると、ほとんどの構成金属は溶解するので、合金粉末表面はエッチングされる。表面が酸化している水素吸蔵合金粉末でも、酸処理することにより表面の酸化膜がとれるので合金の新生面が現れ、電極反応が活性になると考えられる。しかしながら、単に酸性水溶液で処理した合金は、電池を構成した後アルカリ電解液に接触すると、す

ぐにその表面が腐食し、Al、Mn等は溶解し、希土類等の合金構成元素の酸化物や水酸化物で覆われてしまう。本発明の酸処理では、例えばNi²⁺イオンがあらかじめ酸性水溶液中に飽和濃度で溶解している酸性水溶液を用いると、Niがそれ以上溶解しにくくなるので水素吸蔵合金粉末の表面でNi金属リッチな層を表面に残した状態でエッチングをすることができる。

【0009】本発明の方法により製造した水素吸蔵合金電極を用いて電池を構成した場合、Niはアルカリ電解液中でも比較的安定であるので、Niリッチな層に水素吸蔵合金が守られて、腐食しにくくなって電池サイクル寿命が改善される。さらに、導電性の高いNiが表面に存在することから、電極反応が円滑に進み、良好な充放電特性を得ることができる。ここではNiの場合について説明したが、本発明の製造方法によれば、Ni以外の金属リッチな表面を有する水素吸蔵合金粉末とすることが可能であり、その金属の種類により、耐食性の向上や、初期活性の向上などのメリットを持ったニッケル・水素蓄電池を提供することができる。

【0010】本発明において、電極を構成するための水素吸蔵合金粉末または電極を構成している水素吸蔵合金を処理する酸性水溶液として、Ni²⁺を含む水溶液を用いる場合、Ni²⁺イオン濃度は飽和濃度の20%以上の濃度であることが好ましい。Ni²⁺を含む水溶液は、硫酸ニッケル、硝酸ニッケル、塩酸ニッケルのいずれかの水溶液から調製するのがよい。また、上記の酸性水溶液は、そのpHが4以下であることが好ましい。この酸性水溶液は、2種類以上の酸からなる水溶液であることが好ましい。酸性水溶液中で処理した水素吸蔵合金粉末または電極は、必要に応じて水洗する。本発明により水素吸蔵合金粉末を用いて電極を製造する方法は、既知の非焼結式電極の製造方法を適用することができる。すなわち、水素吸蔵合金粉末をペースト状にして発泡メタルや金属繊維の不織布などの三次元多孔体に充填する方法、あるいは結着剤とともに湿式あるいは乾式でパンチングメタルや金属シートに塗着する方法などである。

【0011】

【実施例】以下に、実施例により本発明の水素吸蔵合金電極の製造方法について詳しく説明する。

《実施例1》

(1) 水素吸蔵合金粉末の表面処理

次のようにして作製した水素吸蔵合金粉末に表面処理を行った。すなわち、Mm(La、Ce、Nd、Prからなる合金)、Ni、Mn、Al、およびFeの各成分元素を所定の割合で混合し、高周波溶解炉で組成MmNi_{3.9}Mn_{0.4}Al_{0.4}Fe_{0.3}の水素吸蔵合金のインゴットを作製した。この合金インゴットをAr雰囲気下、1000℃で10時間熱処理した後、このインゴットを粉砕して平均粒径30μmの水素吸蔵合金粉末を作製した。

1.5mol/lの硫酸ニッケル水溶液を調製し、この

硫酸ニッケル水溶液500ml中に上記の水素吸蔵合金粉末300gを浸漬し、室温において攪拌機で約1時間攪拌した。このとき調製された硫酸ニッケル水溶液のpHは3程度であった。浸漬処理後の水素吸蔵合金は十分に水洗した後、乾燥して負極作製用の水素吸蔵合金粉末とした。

【0012】(2) 評価用電池の作製

次に、上記により作製された水素吸蔵合金粉末を用いて、正極により容量が規制された、液スターブ密閉式のニッケル・水素蓄電池を作製した。水酸化ニッケルと金属コバルトと水酸化コバルトと酸化亜鉛を重量比で100:7:5:2.5の割合に秤量した粉末を良く混合した後、この混合粉末20gに水を添加しペースト状にした。縦81mm、横60mm、重量3.1gの発泡ニッケル中に、このペーストを充填し乾燥後、厚み1.74mmに圧縮し正極板とした。正極板の角にリードとしてのニッケル板をスポット溶接した。金属コバルトは放電リザーブの確保に寄与し、水酸化コバルトは充電効率の改良に寄与する。この正極板1枚の理論容量は5.05Ahである。試験用電池にはこの正極板を5枚用いた。負極には前記のように作製した水素吸蔵合金粉末を用いた。この水素吸蔵合金粉末19.4gにカルボキシメチルセルロースとスチレンブタジエン共重合体と水を100:0.5:1:20の重量比になるように加えて練合しペーストとした。縦81mm、横60mm、重量2.1gのパンチングメタルに、このペーストを塗着し乾燥後、厚み1.20mmまでロールプレスして負極板とした。負極板の角にリードとしてのニッケル板をスポット溶接した。この負極板1枚の理論容量は5.63Ahである。試験用電池にはこの負極板を6枚用いた。

【0013】図1のように、スルホン化処理をしたポリプロピレン不織布からなるセパレータ1を介して、負極2と正極3を交互に積層し、外側に負極がくるように配置した。負極のリードをニッケル製負極端子4に、正極のリードをニッケル製正極端子(図示しない)にそれぞれスポット溶接した。これらの極板群を厚み5mmのアクリロニトリルスチレン樹脂からなる縦108mm、横69mm、幅18mmのケース5に収納した。水酸化カリウムを主体とした比重1.3のアルカリ水溶液からなる電解液を54cc注入した後、ケース5の開口部にアクリロニトリルスチレン樹脂からなる封口板7をエポキシ樹脂で接着して封口した。封口板7には、3気圧で作動する安全弁6が取り付けられている。また、負極端子4は、ナット9で締め付けることによりOリング8を介して封口板7に圧接固定してある。正極端子も同様に封口板7に気密かつ液密に取り付けられている。こうして密閉電池を作製した。

【0014】(3) 電池の評価

試験用電池について、充放電試験をしてサイクル寿命を調べた。充放電試験は、3時間率(8.43A)で1時

間充電し、同じく3時間率で端子電圧が1Vになるまで放電する充放電を繰り返した。そして、50サイクル毎に、放電容量を測定し、放電容量が初期容量(5サイクル目)の90%に劣化するまでのサイクル数をもって寿命とした。なお、放電容量は、室温において、10時間率(2.53A)で12時間充電した後、5時間率(5.06A)で端子間電圧が1Vになるまでの放電時間から求めた。また、高率放電特性として、0.5時間率で放電して求めた放電容量の前記10時間率放電容量に対する百分率で表した。これらの試験結果を表1に示す。

【0015】《実施例2》1. 5mol/lの硝酸ニッケル水溶液を調製し、この硝酸ニッケル水溶液500ml中に、実施例1と同様の水素吸蔵合金粉末を300g浸漬し、室温で約1時間攪拌し、負極用の水素吸蔵合金粉末を作製した。この水素吸蔵合金粉末を用いて実施例1と同様にして電池を作製した。

【0016】《実施例3》1. 5mol/lの塩化ニッケル水溶液500ml中に実施例1と同じ水素吸蔵合金粉末を300g浸漬し、室温で約1時間攪拌することにより負極用の水素吸蔵合金粉末を作製し、電池を作製した。

【0017】《実施例4》1. 5mol/lの硫酸ニッケル水溶液と1. 5mol/lの硝酸ニッケル水溶液を調製し、この2種類の水溶液を250mlずつ計りとり混合した。この硫酸ニッケルと硝酸ニッケルの混合水溶液500ml中に実施例1と同じ水素吸蔵合金粉末を300g浸漬し、室温で約1時間攪拌して負極用の水素吸蔵合金粉末を作製した。この水素吸蔵合金粉末を用いて実施例1と同様にして電池を作製した。

【0018】《実施例5》1. 5mol/lの硫酸ニッケル水溶液と1. 5mol/lの塩酸ニッケル水溶液を調製し、この2種類の水溶液を250mlずつ計りとり混合した。この硫酸ニッケルと塩酸ニッケルの混合水溶液500ml中に実施例1と同じ水素吸蔵合金粉末を300g浸漬し、室温で約1時間攪拌して負極用の水素吸蔵合金粉末を作製した。この水素吸蔵合金粉末を用いて実施例1と同様にして電池を作製した。

【0019】《実施例6》1. 5mol/lの硝酸ニッケル水溶液と1. 5mol/lの塩酸ニッケル水溶液を調製し、この2種類の水溶液を250mlずつ計りとり混合した。この硝酸ニッケルと塩酸ニッケルの混合水溶液500ml中に実施例1と同じ水素吸蔵合金粉末を300g浸漬し、室温で約1時間攪拌して負極用の水素吸蔵合金粉末を作製した。この水素吸蔵合金粉末を用いて実施例1と同様にして電池を作製した。

【0020】《実施例7》1. 5mol/lの硫酸ニッケル水溶液を調製し、この硫酸ニッケル水溶液に金属Niの微粉末を過剰に浸漬し1週間放置した。その後、Ni微粉末をろ過して取り除き、このろ液500ml中に実施例1と同じ水素吸蔵合金粉末を300g浸漬し、室

温で約1時間攪拌して負極用の水素吸蔵合金粉末を作製した。この水素吸蔵合金粉末を用いて実施例1と同様にして電池を作製した。

【0021】《比較例1》実施例1と同様の方法で水素吸蔵合金を作製し、粉碎後の水素吸蔵合金粉末には全く表面処理を施さずに実施例1と同様の方法で電池を作製した。

【0022】《比較例2》1. 5mol/lの硫酸水溶液を調製し、この硫酸水溶液500ml中に実施例1と同じ水素吸蔵合金粉末を300g浸漬し、攪拌機で室温で約1時間攪拌し、負極用の水素吸蔵合金粉末を作製した。この水素吸蔵合金粉末を用いて実施例1と同様にして電池を作製した。

【0023】《比較例3》1. 5mol/lの硝酸水溶液500ml中に実施例1と同じ水素吸蔵合金粉末を300g浸漬し、室温で約1時間攪拌することにより負極用の水素吸蔵合金粉末を作製し、電池を作製した。

【0024】《比較例4》1. 5mol/lの塩酸水溶液500ml中に実施例1と同じ水素吸蔵合金粉末を300g浸漬し、室温で約1時間攪拌することにより負極用の水素吸蔵合金粉末を作製し、電池を作製した。

【0025】《比較例5》実施例1の硫酸ニッケル水溶液と同じpH(すなわちpH3)の硫酸水溶液を調製し、この硫酸水溶液500ml中に実施例1と同じ水素吸蔵合金粉末を300g浸漬し、室温で約1時間攪拌して負極用の水素吸蔵合金粉末を作製した。この水素吸蔵合金粉末を用いて実施例1と同様にして電池を作製した。

【0026】《比較例6》実施例2の硝酸ニッケル水溶液と同じpHの硝酸水溶液を調製し、この水溶液500ml中に実施例1と同じ水素吸蔵合金粉末を300g浸漬し、室温で約1時間攪拌して負極用の水素吸蔵合金粉末を作製し、電池を作製した。

【0027】《比較例7》実施例3の塩酸ニッケル水溶液と同じpHの塩酸水溶液を調製し、この水溶液500ml中に実施例1と同じ水素吸蔵合金粉末を300g浸漬し、室温で約1時間攪拌して負極用の水素吸蔵合金粉末を作製し、電池を作製した。

【0028】以上の実施例および比較例の電池のサイクル寿命および高率放電特性を表1に示す。

【0029】

【表1】

	寿命 (サイクル)	放電率特性 (%)
実施例 1	1 0 0 0	9 5
実施例 2	1 0 5 0	9 5
実施例 3	9 5 0	9 4
実施例 4	1 1 0 0	9 6
実施例 5	1 1 0 0	9 6
実施例 6	1 1 5 0	9 5
実施例 7	1 4 0 0	9 8
比較例 1	5 0 0	8 8
比較例 2	7 0 0	9 1
比較例 3	8 5 0	9 1
比較例 4	6 0 0	8 9
比較例 5	8 0 0	9 2
比較例 6	8 0 0	9 3
比較例 7	7 5 0	9 1

【0030】まず、実施例 1～3 と比較例 1 を比べると、本発明の水素吸蔵合金粉末の処理方法によって、未処理の水素吸蔵合金粉末を使用した電池に比べて電池寿命が大幅に長くなり、高率放電特性も向上することがわかる。次に、実施例 1～3 を比較例 2～4 と比べると、単に水素吸蔵合金粉末を酸性水溶液に浸漬した処理に比べて、本発明の処理方法を適用した水素吸蔵合金粉末を用いた電池は、寿命と高率放電特性に優れており、本発明の方法で処理された水素吸蔵合金粉末が耐食性に優れた電気化学的に活性な粉末であることがわかる。比較例 2～4 の硫酸イオン、硝酸イオン、塩酸イオンは実施例 1～3 の水溶液とほぼ等モル存在するが、比較例 2～4 の方が pH が小さく酸性が強い。そこで、実施例 1～3 と pH を同じにした酸性水溶液で水素吸蔵合金粉末を処理した比較例 5～7 を、実施例 1～3 と比較すると、やはり本発明の処理方法を適用した合金粉末を用いた電池の方が寿命、高率放電特性ともに優秀であり、特に寿命特性の優位性が大きい。なお、ここでは硫酸、硝酸、塩酸の酸性水溶液について説明したが、他の強酸および酢酸やほう酸等の弱酸をベースにしたニッケル塩溶液を使用した場合でも同様の傾向が観察され、本発明の方法により寿命や放電率特性を向上させることができる。

【0031】次に、酸性水溶液を構成する陰イオンが 2 種類以上である場合について説明する。実施例 4～6 を*

*実施例 1～3 および比較例と比べると、酸性水溶液を構成する陰イオンが 2 種類以上であってもサイクル寿命や高率放電特性は優秀であり、2 種類以上の酸の混合水溶液の方が 1 種類の酸性水溶液より良好な特性を得ることができる。なお、ここでは 2 種類の酸性水溶液を混合した例を用いて説明したが、3 種類以上の酸性水溶液を混合しても非常に良好な電池特性が得られる。また、酸の種類は硫酸、硝酸、塩酸以外でもよい。なお、実施例 4～6 では 2 種類の酸のニッケル塩の水溶液を等量ずつ混合しているが、混合割合が変わっても同様の効果が得られる。

【0032】次に、 Ni^{2+} イオン濃度と本発明の効果の関係について説明する。実施例 7 と実施例 1 を比較すると、実施例 7 の方が寿命特性に優れていることがわかる。実施例 7 は、 Ni 金属をあらかじめ溶解させているので、実施例 1 に比べて Ni^{2+} イオン濃度が高い。

Ni 微粉末の浸漬時間を延ばしているところ、 Ni^{2+} イオンの濃度を試したところ、 Ni^{2+} イオン濃度が高く、飽和濃度に近いほど寿命特性と高率放電特性の良好な電池が得られたことから、水素吸蔵合金粉末の表面がより Ni リッチなものが作製できたと推察される。なお、ここでは硫酸ニッケル水溶液の実施例を示したが、硝酸、塩酸、その他の酸でも Ni^{2+} イオン濃度が高い方がよい。

【0033】《実施例 8》0.5～2.0 mol/l の濃度の異なる硫酸ニッケル水溶液と、硫酸ニッケルの飽和水溶液を調製し、これらの硫酸ニッケル水溶液それぞれ 500 ml 中に実施例 1 と同じ水素吸蔵合金粉末を 300 g 浸漬し、室温で約 1 時間攪拌して負極用の水素吸蔵合金粉末を作製した。これらの水素吸蔵合金粉末を用いて実施例 1 と同様にして電池を作製した。これらの電池を前記と同様の条件で評価した結果を表 2 に示す。処理に用いる硫酸ニッケル水溶液の濃度が高い方がサイクル寿命と高率放電特性が向上する。実施例 7 および実施例 8 から判断すると、 Ni^{2+} イオンの濃度が薄すぎでは効果が小さいので、酸性水溶液中の Ni^{2+} イオンの濃度はおおよそ飽和濃度の 20% 以上であることが望ましい。

【0034】

【表 2】

試料 No.	濃度 (mol/l)	寿命 (サイクル)	放電率特性 (%)
8-1	0.5	600	92
8-2	1.0	750	94
8-3	1.5	1000	95
8-4	2.0	1200	95
8-5	飽和	1350	96

【0035】《実施例 9》1.5 mol/l の硫酸ニッケル水溶液を調製し、この硫酸ニッケル水溶液にイオン

交換水または硫酸を添加することにより pH 0.5～pH 6 までの硫酸ニッケル水溶液を作製した。これらの硫酸ニッケル水溶液それぞれ 500 ml 中に実施例 1 と同じ水素吸蔵合金粉末を 300 g 浸漬し、室温で約 1 時間攪拌し、負極用の水素吸蔵合金粉末を作製した。これらの水素吸蔵合金粉末を用いて実施例 1 と同様にして電池を作製した。これらの電池を前記と同様の条件で評価し

た結果を表 3 に示す。pH が大きすぎると表面から溶解させたい金属のエッチング効果が小さくなるので、処理に用いる酸性水溶液の pH は 4 以下であることが望ましい。なお、ここでは酸性水溶液の pH を変えるために同一種の酸を加えたが、硝酸等の別の酸を加えてもよい。

【0036】

【表 3】

試料 No.	pH	寿命 (サイクル)	放電率特性 (%)
9-1	0.5	850	92
9-2	1	950	94
9-3	2	1000	95
9-4	3	1000	95
9-5	4	950	95
9-6	5	750	92
9-7	6	600	90

【0037】《実施例 10》実施例 1 と同様の方法で水素吸蔵合金を作製し、粉末の状態では処理を行わないで実施例 1 記載の要領で水素吸蔵合金電極を作製した。

1. 5 mol/l の硫酸ニッケル水溶液を調製し、この硫酸ニッケル水溶液 2000 ml 中に前記水素吸蔵合金電極を室温で約 1 時間浸漬処理した。この電極を用いて実施例 1 と同様にして電池を作製し、評価した。この電池のサイクル寿命は 1100 サイクル、高率放電特性は 95% を示し、実施例 1 と同等の性能であった。したがって、水素吸蔵合金粉末を Ni^{2+} イオンを含有する酸性水溶液で浸漬処理しても、水素吸蔵合金電極の作成後浸漬処理しても本発明の効果は有効である。

【0038】なお、上記の実施例中では、酸性水溶液中での浸漬処理について、すべて室温で処理した場合について説明したが、酸性水溶液の温度を 10～90℃ の温度で試したところ、実施例と同様の効果が得られた。温度が高いほど水素吸蔵合金粉末の表面が浸食されやすいので、処理温度が高い場合には処理時間を短くすることができる。また、本発明は酸性水溶液で水素吸蔵合金粉末を処理するため、処理後に水洗することが望ましい。ただし、水洗しないで電池構成した場合でもアルカリ電解液と反応するが、大きな電池性能の低下はない。上記の実施例では、代表例として Ni^{2+} イオンを含む処理液について説明したが、水素吸蔵合金粉末の表面に多くしたい金属イオンを含有する酸性水溶液で水素吸蔵合金粉末を浸漬処理することにより、水素吸蔵合金粉末の表面に特定金属リッチな表面層を作製することができる。また、この処理方法は、実施例以外の組成を持つ水素吸蔵合金に対しても有効であり、たとえば、 AB_6 型水素吸

蔵合金の場合、Mn、Ni、Mn、Al、Co、Fe、Cr、Cu、Zr、Ti、B などを含んでいてもよい。

20 また、水素吸蔵合金は AB_6 型、 AB_2 型、 AB 型、 A_2B 型、その他の固溶体系の水素吸蔵合金でも本発明の方法で、特定の金属リッチな水素吸蔵合金粉末表面を作製することができる。

【0039】

【発明の効果】以上のように本発明によれば、特定の金属リッチな表面を有する水素吸蔵合金粉末とすることが可能であり、その金属種によって、耐食性の向上や初期活性の向上などのメリットを持った水素吸蔵合金電極とすることができる。そして、処理液として、例えば Ni^{2+} イオンを含有している酸性水溶液を用いると、長寿命で高率放電特性に優れるニッケル・水素蓄電池を与える水素吸蔵合金電極を提供することができる。

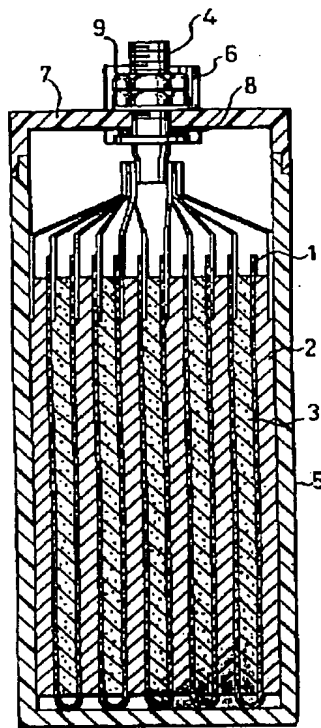
【図面の簡単な説明】

【図 1】本発明の一実施例における密閉式電池の概略構成を示す縦断面図である。

【符号の説明】

- 1 セパレータ
- 2 負極
- 3 正極
- 4 負極端子
- 5 ケース
- 6 安全弁
- 7 封口板
- 8 Oリング
- 9 ナット

【図 1】



フロントページの続き

(72)発明者 湯浅 真一
大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内

(72)発明者 生駒 宗久
大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内